

## 修 士 論 文 の 和 文 要 旨

研究科・専攻	大学院 電気通信学研究科 量子・物質工学専攻 博士前期課程		
氏 名	鴨川 征史	学籍番号	0633016
論 文 題 目	複合ペロブスカイト( $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x$ ) $_2\text{CoMO}_6$ (M=Nb,Ta,Sb) の磁性と Co のスピン状態		

$\text{Co}^{3+}$ を含むペロブスカイト型酸化物では  $\text{Co}^{3+}$ の周りに  $\text{O}^{2-}$ がほぼ立方体形に配位している。 $\text{Co}^{3+}$ の 5 重縮退した 3d 軌道は  $\text{O}^{2-}$ の作る結晶場により、3 重縮退した  $t_{2g}$  軌道と 2 重縮退した  $e_g$  軌道に分裂する。配位子場理論によると、結晶場分裂 10Dq と原子内の交換相互作用(Hund 則)J の大きさによって、 $S=0$  の低スピン状態(LS : Low Spin State) ( $t_{2g}^6 e_g^0$ )又は  $S=2$  の高スピン状態(HS : High Spin State) ( $t_{2g}^4 e_g^2$ )が基底状態になるとされる。しかし、 $\text{La}(\text{Sr})\text{CoO}_3$  の磁氣的異常は LS と HS の 2 つのスピン状態のみでは説明できず、中間スピン状態(IS : Intermediate Spin State) ( $t_{2g}^5 e_g^1$ )が存在するとの提案がなされている。又、これまで HS と考えられていた物質も IS ではないかという提案が多くあり、逆に典型的な  $\text{Co}^{3+}$ -HS 物質の探究が望まれる。

1965 年 G.Blasse によって、 $\text{Co}^{3+}$ と  $\text{M}^{5+}$ が  $\text{O}^{2-}$ を挟んで交互に配置する 2 重ペロブスカイト型酸化物  $\text{Sr}_2\text{Co}^{3+}\text{M}^{5+}\text{O}_6$  中では、 $\text{M}^{5+}$ - $\text{O}^{2-}$ の強い結合のために  $\text{Co}^{3+}$ - $\text{O}^{2-}$ の結合が弱く、 $\text{Co}^{3+}$ が高スピン(HS)状態であるとの提案がなされた。しかし、 $\text{M}=\text{Sb}$  に関しては光電子分光実験で  $\text{Co}^{3+}$ によるスペクトルが HS と仮定した場合の計算結果とよく合うことが報告されているが、 $\text{M}=\text{Nb}$  などに関しては  $\text{Co}^{3+}$ -HS を明確に支持する実験は報告されていない。そこで我々は  $\text{Sr}_2\text{CoMO}_6$ ( $\text{M}=\text{Sb}, \text{Nb}, \text{Ta}$ )の多結晶試料を作製し磁化測定を行った。帯磁率  $\chi$  は van Vleck 常磁性項と Curie-Weiss 項の和  $\chi = \chi_0 + C/(T - \theta_p)$  と仮定し有効ボーア磁気モーメント  $P_{\text{eff}}$  を求めたところ、 $\text{M}=\text{Sb}$  では  $P_{\text{eff}}=3.7\mu_B$  と  $\text{Co}^{3+}$ -HS( $4.9\mu_B$ )に近い値であったが、 $\text{M}=\text{Nb}$  では  $P_{\text{eff}}=2.0\mu_B$ 、 $\text{M}=\text{Ta}$  では  $P_{\text{eff}}=1.9\mu_B$  であり、 $\text{Co}^{3+}$ -IS( $2.8\mu_B$ )よりも小さい値となった。以上より、 $\text{M}=\text{Sb}$  では  $\text{Co}^{3+}$ -HS であるが、 $\text{M}=\text{Nb}, \text{Ta}$  は  $\text{Co}^{3+}$ -IS であると考えられる。

さらに  $\text{Sr}^{2+}$ サイトに  $\text{La}^{3+}$ をドーピングして  $\text{Co}^{2+}$ を導入した  $(\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x)_2\text{CoMO}_6$  ( $\text{M}=\text{Sb}, \text{Nb}, \text{Ta}$ )を作製し磁化測定を行ったところ、 $P_{\text{eff}}$ は、 $\text{M}=\text{Sb}$  の試料では  $x$  の増加とともに  $\text{Co}^{2+}$ -HS( $P_{\text{eff}}=3.9\mu_B$ )までなめらかに変化したことから、スピン状態が HS のままであると考えられる。一方  $\text{M}=\text{Nb}, \text{Ta}$  の試料は、 $x=0.0$  において  $\text{Co}^{3+}$ -IS であったスピン状態が  $x$  の増加によって電子状態が大きく変化し、 $x=0.5$  では  $\text{M}=\text{Sb}$  と同じく  $\text{Co}^{2+}$ -HS となった。

$x=0.0$  で見られる  $\text{Co}^{3+}$ のスピン状態の M イオンによる違いは、同じ 5 価の M でも 5A 族である Nb, Ta と 5B 族である Sb では  $\text{M}^{5+}$ - $\text{O}^{2-}$ の結合の強さが異なることに起因すると考えられる。

x	M=Sb ( $P_{\text{eff}}$ )	M=Nb ( $P_{\text{eff}}$ )	M=Ta ( $P_{\text{eff}}$ )
0.0	3.7	2.0	1.9
0.1	4.1	2.5	2.2
0.2	4.5	3.0	2.5
0.3	4.8	3.5	2.8
0.4	4.9	3.8	3.1
0.5	4.9	3.9	3.9

図  $(\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x)_2\text{CoMO}_6$  の  $P_{\text{eff}}$   $x$  依存性